

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-302496**

(43)Date of publication of application : **25.11.1997**

---

(51)Int.Cl.

C25D 3/56

---

(21)Application number : **08-115074**

(71)Applicant : **ASAHI GLASS CO LTD**

(22)Date of filing : **09.05.1996**

(72)Inventor : **YOSHITAKE MASARU**

**TAKAHASHI HIROMI**

**YANAGISAWA EIJI**

**YOSHIDA NAOKI**

---

### (54) METHOD FOR PLATING CHROMIUM-CONTAINING ALLOY COATING

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain desired coating with high reproducibility by the objective alloy compsn. by specifying the containing components in a plating soln.

SOLUTION: The compsn. of the plating bath to be used contains 0.01 to 0.8mol/l of Cr (III) ions and/or 0.005 to 0.4mol/l of Ni ions and/or Co ions and at least one of metallic ions selected from three kinds of ions such as tungstic acid ions by 0.01 to 0.6mol/l. Furthermore, the addition of organic acid such as hydroxycarboxylic acid is more effective. Namely, it is considered that, by the balance between the organic acid and metallic ions, the stability in the plating bath of each metallic complex to be formed can be controlled, which contributes to the good precipitating balance of each metal. The compsn. of the obtd. alloy is composed of, by weight, 2 to 50% Cr, 40 to 95% Ni and/or Co and at least one kind among Mo, W and Re by 3 to 50%.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302496

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 3/56			C 2 5 D 3/56	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-115074

(22) 出願日 平成8年(1996)5月9日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 高橋 宏美

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 柳沢 榮治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロム含有合金皮膜のめっき方法

(57) 【要約】

【課題】クロム含有合金のめっきによる形成方法。

【解決手段】特定濃度範囲のクロム (I I I)、ニッケルおよび/またはコバルト、タングステン酸、モリブデン酸およびレニウム酸の各イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンを含有するめっき浴を用いる含クロム合金のめっき方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム (III)イオンが0.01~0.8mol/l、ニッケルイオンおよび/またはコバルトイオンが0.005~0.4mol/l、およびタングステン酸イオン、モリブデン酸イオンおよびレニウム酸イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンが0.01~0.6mol/lの金属イオンを含有するめっき浴を用いることを特徴とする含クロム合金のめっき方法。

【請求項2】形成される含クロム合金の組成が、クロムが2~50重量%、ニッケルおよび/またはコバルトが40~95重量%およびモリブデン、タングステンおよびレニウムから選ばれる少なくとも1種の元素が3~50重量%の範囲である請求項1に記載のめっき方法。

【請求項3】めっき浴が、さらに有機酸および/またはホウ酸を含有する請求項1に記載のめっき方法。

【請求項4】有機酸が、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸およびアミノ酸から選ばれた少なくとも1種である請求項3に記載のめっき方法。

【請求項5】ヒドロキシカルボン酸が、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、グリコール酸、マンデル酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種である請求項4に記載のめっき方法。

【請求項6】カルボン酸が、ギ酸、酢酸、シュウ酸、エチレンジアミン4酢酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種である請求項4に記載のめっき方法。

【請求項7】アミノ酸が、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシンおよびセリンから選ばれた少なくとも1種である請求項4に記載のめっき方法。

【請求項8】めっき液中の有機酸の濃度が、全金属イオン濃度に対して0.1~3当量である請求項4に記載のめっき方法。

【請求項9】めっき浴のpHが、1~9である請求項1に記載のめっき方法。

【請求項10】めっきが行われる温度が、10~80℃である請求項1に記載のめっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロム含有合金皮膜のめっき（電析）方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ニッケル-コバルト系合金は高耐食性材料として賞用されており、インコネルやハステロイといった冶金学的な手法により作製される合金が実用化されている。

【0003】インコネルは、クロムの添加により酸化性酸に対する耐食性を向上させたものであり、ハステロイはモリブデンの添加によって非酸化性酸に対する耐食性を、また、モリブデンおよびクロムの添加によって酸化

性・非酸化性酸への耐食性を向上させた優れた耐酸性材料として知られている。一方でニッケル-モリブデン系の合金は加工性が良くないため、複雑な形状に加工することが困難であり、製品の加工コストが極めて高いという欠点を有している。

【0004】ニッケル-クロム系合金皮膜をめっき法によって得るという試みがいくつかの系においてこれまで検討されてきたが、クロム含有量が数重量%から20重量%以下と低い、めっき処理時の電流効率が著しく低い、形成される皮膜にクラックが発生しやすいなどの問題を残しているのが現状である。

【0005】また、モリブデン含有合金のめっき法による皮膜の形成については、形成された皮膜にクラックが発生することを回避するのが困難であるために、これらの合金皮膜の形成はこれまで工業化された例はない。

【0006】タングステン系合金については、めっき法により作製したニッケル-タングステン合金皮膜がブラウン管の成型に用いられているが、従来から用いられてきたクロムめっき皮膜と比較すると高温での耐酸化性が劣っている。従って、コバルトを含有させて高温での耐酸化性を向上させたり、モリブデンやクロムを含有させて耐食性を向上させためっき皮膜の形成方法の開発が望まれている。しかしながら、3元系以上のめっき皮膜を安定に得ることは極めて困難であり、磁気ディスク用皮膜のように薄いめっき皮膜を除くと未だに工業化された例は報告されていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ニッケルおよび/またはコバルト、およびクロム、モリブデンおよび/またはタングステンおよび/またはレニウムを含有する3元系以上の合金皮膜を電気めっき法により、目的とする合金組成で再現性良く所望の皮膜を得ることができるめっき方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、クロム (III)イオンが0.01~0.8mol/l、ニッケルイオンおよび/またはコバルトイオンが0.005~0.4mol/l、およびタングステン酸イオン、モリブデン酸イオンおよびレニウム酸イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンが0.01~0.6mol/lの金属イオンを含有するめっき浴を用いることを特徴とする含クロム合金のめっき方法を提供する。

【0009】本発明者らは、含クロム合金皮膜の製造方法について鋭意検討を行った結果、数種の有機酸をめっき浴に含有させることによって、目的の合金組成を有する皮膜の生成が可能であることを見いだした。

【0010】また、本発明の好ましい実施形態において、めっき浴に有機酸を添加した場合には、有機酸の種類および金属イオンとのバランスにより、形成される各金属錯体のめっき溶液中の安定性を制御することがで

き、各金属の析出バランスを良好にすることに寄与しているものと考えられるが、含クロム合金皮膜の析出機構への有機酸の寄与の詳細は明らかではない。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】次に実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0012】従来の合金皮膜形成方法である化学蒸着(CVD)や物理蒸着(PVD)の場合には、真空雰囲気で行われるために、皮膜を形成すべき基板の大きさに制限があり、また、加熱処理に伴う基板の熱ひずみなどに欠点があるのに対して、めっき法による合金皮膜の形成は、基板の熱ひずみや大きさによる制限が少なく、さらに皮膜形成が低コストで行えるという特徴を有している。

【0013】本発明は、使用するめっき浴の組成に主として特徴があり、本発明において使用するめっき浴組成は、クロム(III)イオンが0.01~0.8mol/l、ニッケルイオンおよび/またはコバルトイオンが0.005~0.4mol/l、およびタングステン酸イオン、モリブデン酸イオンおよびレニウム酸イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンが0.01~0.6mol/lの金属イオンを含有することを特徴としている。

【0014】上記めっき浴を用いて得られる合金の組成範囲は、クロムが2~50重量%、ニッケルおよび/またはコバルトが40~95重量%、およびモリブデン、タングステンおよびレニウムから選ばれる少なくとも1種の元素が3~50重量%である。

【0015】上記の合金組成においてクロムが上記範囲未満であると酸化性酸に対する耐食性が低下してしまい、一方、クロムが上記範囲を超えると皮膜が脆化し機械的特性が低下してしまうため好ましくない。

【0016】また、上記の合金組成においてニッケルおよび/またはコバルトが上記範囲未満であると皮膜のマトリックスとしての機能が低下し、皮膜の良好な形状を維持しにくくなるとともに、強度・延性等の機械的特性も低下するため好ましくない。一方、ニッケルおよび/またはコバルトが上記範囲を超えるとモリブデン、タングステンおよびレニウムから選ばれる少なくとも1種の元素とクロムの添加量が少なくなりすぎ、実質的にその添加効果が得られない。

【0017】また、上記の合金組成においてモリブデン、タングステンおよびレニウムから選ばれる少なくとも1種の元素が上記範囲未満であると酸化性酸に対する耐食性が低下してしまい、一方、モリブデン、タングステンおよびレニウムから選ばれる少なくとも1種の元素が上記範囲を超えると皮膜が脆化し機械的特性が低下してしまうため好ましくない。

【0018】本発明では、めっき浴に更に有機酸および/またはホウ酸を含有させることが好ましい。有機酸と

しては、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸、およびアミノ酸から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。また、ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、グリコール酸、マンデル酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸またはこれらの可溶性塩の使用が好適である。カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、シュウ酸、エチレンジアミン4酢酸またはこれらの可溶性塩の使用が好適である。また、アミノ酸としては、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシンおよびセリンが好適である。

【0019】めっき液中の有機酸の濃度は、使用する有機酸と金属イオンの組み合わせおよび目的とする合金組成にもよるが、全金属イオン濃度に対して0.1~3当量が適用され、特に0.3~2当量が好ましい。

【0020】また、めっき液中のホウ酸の濃度は、使用する有機酸と金属イオンの組み合わせおよび目的とする合金組成にもよるが、全金属イオン濃度に対して0.1~3当量が適用され、特に0.3~2当量が好ましい。

【0021】本発明を主として特徴づけるめっき浴の組成は以上の通りであり、本発明のめっき方法におけるめっきの種々の条件は、従来技術のめっき条件と同様である。合金皮膜を形成すべき基板としては、例えば、車輛、化学プラント、配管、建築材料等の材料に使用される鉄基、ニッケル基、銅基、アルミニウム基等が挙げられ、これらの基板表面を、必要に応じて脱脂、酸洗浄等の常法により清浄化処理を施した後めっきを行う。

【0022】また、めっきを行う際のめっき液のpHは、酸やアルカリによって調整して1~9が適用され、特にpH2~5が好適範囲のpHであり、めっき温度は10~80℃が適用され、特に20~50℃が好ましい。

【0023】また、めっきにおける陽極としては、従来技術と同様に可溶性ニッケル、コバルトまたは不溶性の白金、ステンレス、チタン、カーボン、グラファイトおよび表面処理した不溶性材料等が使用され、負荷電流密度は0.3~30A/dm<sup>2</sup>が好ましい範囲である。

【0024】また、同一のめっき浴を用いて繰り返しめっきを行う場合には、皮膜形成による金属成分の減少分を適宜補充して行うことができる。

【0025】以上のごとくして、本発明によれば、めっきされる基板の用途に応じて通常1~500μmの膜厚の合金皮膜を形成することができる。

#### 【0026】

【実施例】以下に本発明の詳細な実施例を示すが、本発明は必ずしもこれに限定されるものではない。

#### 【0027】実施例1

基板としてSUS304板を脱脂および酸洗浄して使用した。めっき液は、塩化クロム(0.19mol/l)、塩化ニッケル(0.042mol/l)、モリブデン酸ナトリウム(0.17mol/l)、グルコン酸

5

ナトリウム(0.16mol/l)、ギ酸(0.78mol/l)、グリシン(0.67mol/l)およびホウ酸(0.29mol/l)を含有するものを使用した。pHは硫酸および水酸化ナトリウムを用いて2.8に整え、液温は35℃とした。陽極には電解ニッケル板を用い、負荷電流密度は5A/dm<sup>2</sup>として皮膜の形成を行った。

【0028】得られた皮膜は膜厚11μmであり、蛍光X線分析により皮膜組成を求めたところ、ニッケル-クロム-モリブデン含有率は、重量比で、63:22:1

【0029】実施例2

基板としてSUS304板を脱脂および酸洗浄して用いた。めっき液は、塩化クロム(0.24mol/l)、塩化ニッケル(0.063mol/l)、硫酸コバルト(0.089mol/l)、タングステン酸ナトリウム(0.091mol/l)、酒石酸(0.20mol/l)、酢酸ナトリウム(0.60mol/l)、およびホウ酸(0.40mol/l)を含むものを使用した。めっき液のpHは4.2とし、液温は25℃とした。陽極には電解ニッケル板を用い、負荷電流密度は2A/dm<sup>2</sup>として皮膜形成を行った。得られた皮膜は膜厚18μmであり、組成は、重量比でニッケル:コバルト:クロム:タングステン=42:20:26:12(重量比)となった。また、形成された皮膜にはクラックの発生は見られなかった。

【0030】実施例3

基板としてSUS304板を、脱脂および酸洗浄して使用した。めっき液は、塩化クロム(0.38mol/l)、硫酸ニッケル(0.11mol/l)、モリブデン酸ナトリウム(0.12mol/l)、レニウム酸カリウム(0.15mol/l)、クエン酸(0.50mol/l)、およびセリン(1.05mol/l)を含有するものを用いた。めっき液は硫酸と水酸化ナトリウムによりpH3.2に調整し、液温は40℃とした。陽極には電解ニッケル板を用い、負荷電流密度は10A/

6

dm<sup>2</sup>とした。皮膜の合金比率は、重量比でニッケル:クロム:モリブデン:レニウム=48:23:18:11(重量比)であり、膜厚は13μmであった。また、形成された皮膜にはクラックは認められなかった。

【0031】比較例1

基板としてSUS304板を脱脂および酸洗浄して使用した。めっき液は、塩化クロム(0.006mol/l)、塩化ニッケル(0.35mol/l)、タングステン酸ナトリウム(0.50mol/l)、グルコン酸ナトリウム(0.65mol/l)、ギ酸(0.25mol/l)、グリシン(1.20mol/l)およびホウ酸(0.60mol/l)を含有するものを使用した。pHは硫酸および水酸化ナトリウム水溶液により2.8に整え、液温は35℃とした。陽極には電解ニッケル板を用い、負荷電流密度は5A/dm<sup>2</sup>として皮膜の形成を行った。

【0032】得られた皮膜は膜厚28μmであり、蛍光X線分析による皮膜中のニッケル-クロム-タングステン含有率は、重量比で76.5:1.0:22.5であった。

【0033】比較例2

基板としてSUS304板を脱脂および酸洗浄して使用した。めっき液は塩化クロム(0.35mol/l)、硫酸ニッケル(0.10mol/l)、モリブデン酸ナトリウム(0.025mol/l)およびホウ酸(0.85mol/l)を含有し、pHは硫酸および水酸化ナトリウム水溶液により3.5に整え、液温は20℃とした。

【0034】このめっき液は沈澱を生じ、電析に使用することができなかった。

【0035】

【発明の効果】本発明は、実施例に示したように、含クロム合金皮膜をめっき法により形成させる際に、好ましくは1種以上の有機酸を含有するめっき浴を使用することにより、目的とする合金組成の皮膜の再現性良い形成が可能となるという効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the plating (electrocrystallization) approach of a chromium content alloy coat.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the object for prizes of the nickel-cobalt system alloy is carried out as a high corrosion resisting material, and the alloy produced by metallurgical technique, such as Inconel and Hastelloy, is put in practical use.

[0003] Inconel raises the corrosion resistance over an oxidizing quality acid by addition of chromium, and Hastelloy is known by addition of molybdenum in the corrosion resistance over a non-oxidizing quality acid again as an outstanding acid-proof ingredient which raised the corrosion resistance to an oxidizing quality and non-oxidizing acid by addition of molybdenum and chromium. On the other hand, since the alloy of a nickel-molybdenum system does not have good workability, it is difficult to process a complicated configuration and it has the fault that the processing cost of a product is very high.

[0004] Although the attempt in which a nickel-chromium system alloy coat is obtained by the galvanizing method has so far been examined in some systems, the present condition is having left the problem of being easy to generate a crack in the coat [ 20 or less % of the weight and the low current efficiency at the time of plating processing are remarkable from several % of the weight, and a chromium content is low and ] formed.

[0005] Moreover, about formation of the coat by the method of galvanizing a molybdenum content alloy, since it is difficult for the formed coat to avoid that a crack occurs, there is no example by which formation of these alloy coats was industrialized until now.

[0006] About the tungsten system alloy, although the nickel-tungsten alloy coat produced by the galvanizing method is used for molding of the Braun tube, as compared with the chrome plating coat used from the former, the oxidation resistance in an elevated temperature is inferior. Therefore, cobalt is made to contain, the oxidation resistance in an elevated temperature is raised, or development of the formation approach of the plating coat which was made to contain molybdenum and chromium and raised acid resistance is desired. However, if it is very difficult to obtain the plating coat more than a 3 yuan system to stability and a thin plating coat is removed like the coat for magnetic disks, the still industrialized example is not reported.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering the plating approach a desired coat's being obtained with sufficient repeatability by the alloy presentation which targets the alloy coat more than the 3 yuan system containing nickel and/or cobalt and chromium, molybdenum, a tungsten, and/or a rhenium with electroplating.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is chromium. (III) Ion offers the plating approach of the \*\* chromium alloy characterized by using the plating bath in which at least one sort of ion with which

0.01-0.8 mols [ l. ] /, nickel ion, and/or cobalt ion are chosen from 0.005 - 0.4 mol/l and tungstic-acid ion, molybdic-acid ion, and rhenium acid ion contains the metal ion of 0.01 - 0.6 mol/l.

[0009] this invention persons found out that generation of the coat which has the target alloy presentation was possible by making a plating bath contain several sorts of organic acids, as a result of considering the manufacture approach of a \*\* chromium alloy coat wholeheartedly.

[0010] Moreover, in the desirable operation gestalt of this invention, although it is think that it has contribute to being able to control the stability in the plating solution of each metal complex form by the class of organic acid and balance with a metal ion, and make deposit balance of each metal good when an organic acid is add to a plating bath, the detail of contribution of the organic acid to the deposit device of a \*\* chromium alloy coat is not clear.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of operation is mentioned and this invention is further explained to a detail.

[0012] Since it is carried out in a vacuum ambient atmosphere, in the case of the chemical vacuum deposition (CVD) and the physical vapor deposition (PVD) which is the conventional alloy coat formation approach, it has the description that formation of the alloy coat by the galvanizing method has few limits by a heat strain and the magnitude of a substrate, and coat formation can perform it by low cost further, to the magnitude of the substrate which should form a coat having a limit, and the heat strain of the substrate accompanying heat-treatment etc. having a fault.

[0013] The plating bath presentation which this invention mainly has the description in the presentation of the plating bath to be used, and is used in this invention is chromium. (III) It is characterized by at least one sort of ion with which 0.01 - 0.8 mol/l, nickel ion, and/or cobalt ion are chosen for ion from 0.005-0.4 mols [ l. ] /and tungstic-acid ion, molybdic-acid ion, and rhenium acid ion containing a 0.01-0.6 mols [l. ] metal ion.

[0014] At least one sort of elements of the presentation range of the alloy obtained using the above-mentioned plating bath with which nickel and/or cobalt are chosen for chromium from 40 - 95 % of the weight and molybdenum, a tungsten, and a rhenium two to 50% of the weight are 3 - 50 % of the weight.

[0015] Since corrosion resistance [ as opposed to / that chromium is under the above-mentioned range in the above-mentioned alloy presentation / oxidizing acid ] falls, a coat will stiffen and a mechanical property will fall on the other hand if chromium exceeds the above-mentioned range, it is not desirable.

[0016] Moreover, while the function as a matrix of a coat falling that nickel and/or cobalt are under the above-mentioned range in the above-mentioned alloy presentation and being hard coming to maintain a configuration with a good coat, since mechanical properties, such as reinforcement and ductility, also fall, it is not desirable. On the other hand, if nickel and/or cobalt exceed the above-mentioned range, the addition of at least one sort of elements chosen from molybdenum, a tungsten, and a rhenium and chromium will decrease too much, and the addition effectiveness will not be acquired substantially.

[0017] Moreover, since corrosion resistance [ as opposed to / that at least one sort of elements chosen from molybdenum, a tungsten and a rhenium in the above-mentioned alloy presentation are under the above-mentioned range / an oxidizing quality acid ] falls, a coat will stiffen and a mechanical property will fall if at least one sort of elements chosen from molybdenum, a tungsten, and a rhenium exceed the above-mentioned range on the other hand, it is not desirable.

[0018] It is desirable to make a plating bath contain an organic acid and/or a boric acid further in this invention. As an organic acid, at least one sort chosen from hydroxycarboxylic acid, a carboxylic acid, and amino acid is mentioned. Moreover, as hydroxycarboxylic acid, use of a lactic acid, 2-hydroxybutyric acid, a glycolic acid, mandelic acid, a malic acid, a tartaric acid, a gluconic acid, citric acids, or these fusibility salts is suitable. As a carboxylic acid, use of a formic acid, an acetic acid, oxalic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, or these fusibility salts is suitable. Moreover, as amino acid, a glycine, an alanine, a valine, a leucine, an isoleucine, and a serine are suitable.

[0019] Although the concentration of the organic acid in plating liquid is based also on the alloy presentation made into the combination and the purpose of an organic acid and a metal ion to be used,

0.1-3Eq is applied to total metal ion concentration, and its 0.3-2Eq is especially desirable.

[0020] Moreover, although the concentration of the boric acid in plating liquid is based also on the alloy presentation made into the combination and the purpose of an organic acid and a metal ion to be used, 0.1-3Eq is applied to total metal ion concentration, and its 0.3-2Eq is especially desirable.

[0021] The presentation of the plating bath by which this invention is mainly characterized is as above, and the various conditions of the plating in the plating approach of this invention are the same as the plating conditions of the conventional technique. As a substrate which should form an alloy coat, the iron machine used for ingredients, such as a car, a chemical processing plant, piping, and a building material, a nickel radical, a copper machine, an aluminum radical, etc. are mentioned, for example, and these substrate front faces are galvanized after performing defecation processing with conventional methods, such as cleaning and acid cleaning, if needed.

[0022] Moreover, an acid and alkali adjust pH of the plating liquid at the time of galvanizing, 1-9 are applied, especially pH 2-5 is pH of an optimum range, 10-80 degrees C is especially applied, and plating temperature has desirable 20-50 degrees C.

[0023] Moreover, as an anode plate in plating, fusibility nickel, cobalt or insoluble platinum, stainless steel, titanium, carbon, graphite, the insoluble ingredient that carried out surface treatment are used like the conventional technique, and a load current consistency is range where 0.3 - 30 A/dm<sup>2</sup> is desirable.

[0024] Moreover, when galvanizing repeatedly using the same plating bath, the decrement of the metal component by coat formation can be filled up suitably, and can be performed.

[0025] It carries out like the above, and according to this invention, according to the application of the substrate galvanized, the alloy coat of 1-500-micrometer thickness can usually be formed.

[0026]

[Example] Although the detailed example of this invention is shown below, this invention is not necessarily limited to this.

[0027] SUS304 plate was used as example 1 substrate, having degreased and carried out acid cleaning. The thing containing a chromium chloride (0.19 mol/l), a nickel chloride (0.042 mol/l), sodium molybdate (0.17 mol/l), sodium gluconate (0.16 mol/l), a formic acid (0.78 mol/l), a glycine (0.67 mol/l), and a boric acid (0.29 mol/l) was used for plating liquid. pH was prepared to 2.8 using the sulfuric acid and the sodium hydroxide, and solution temperature could be 35 degrees C. an anode plate -- an electrolysis nickel plate -- using -- a load current consistency -- 5 A/dm<sup>2</sup> \*\*\*\*\* -- the coat was formed.

[0028] The obtained coat was 11 micrometers of thickness, and when the coat presentation was searched for by X-ray fluorescence, nickel-chrome molybdenum content was a weight ratio and was 63:22:15. Moreover, generating of a crack was not accepted in the formed coat.

[0029] As example 2 substrate, acid cleaning was degreased and carried out and SUS304 plate was used. The thing containing a chromium chloride (0.24 mol/l), a nickel chloride (0.063 mol/l), cobalt sulfate (0.089 mol/l), sodium tungstate (0.091 mol/l), a tartaric acid (0.20 mol/l), sodium acetate (0.60 mol/l), and a boric acid (0.40 mol/l) was used for plating liquid. pH of plating liquid was set to 4.2 and solution temperature could be 25 degrees C. Using an electrolysis nickel plate for an anode plate, load current consistencies are 2 A/dm<sup>2</sup>. It carried out and coat formation was performed. The obtained coat is 18 micrometers of thickness, and the presentation was set to nickel:cobalt:chromium:tungsten =42:20:26:12 (weight ratio) by the weight ratio. Moreover, generating of a crack was not looked at by the formed coat.

[0030] SUS304 plate was used as example 3 substrate, having degreased and carried out acid cleaning. The thing containing a chromium chloride (0.38 mol/l), a nickel sulfate (0.11 mol/l), sodium molybdate (0.12 mol/l), a rhenium acid potassium (0.15 mol/l), a citric acid (0.50 mol/l), and a serine (1.05 mol/l) was used for plating liquid. The sulfuric acid and the sodium hydroxide adjusted plating liquid to pH3.2, and solution temperature could be 40 degrees C. Using an electrolysis nickel plate for an anode plate, load current consistencies are 10 A/dm<sup>2</sup>. It carried out. The alloy ratio of a coat was nickel:chromium:molybdenum:rhenium =48:23:18:11 (weight ratio) in the weight ratio, and thickness was 13 micrometers. Moreover, the crack was not accepted in the formed coat.



[0031] SUS304 plate was used as example of comparison 1 substrate, having degreased and carried out acid cleaning. The thing containing a chromium chloride (0.006 mol/l), a nickel chloride (0.35 mol/l), sodium tungstate (0.50 mol/l), sodium gluconate (0.65 mol/l), a formic acid (0.25 mol/l), a glycine (1.20 mol/l), and a boric acid (0.60 mol/l) was used for plating liquid. pH was prepared to 2.8 with the sulfuric acid and the sodium-hydroxide water solution, and solution temperature could be 35 degrees C. an anode plate -- an electrolysis nickel plate -- using -- a load current consistency -- 5 A/dm2 \*\*\*\*\* -- the coat was formed.

[0032] The obtained coat was 28 micrometers of thickness, and the nickel-chromium-tungsten content in the coat by X-ray fluorescence was 76.5:1.0:22.5 in the weight ratio.

[0033] SUS304 plate was used as example of comparison 2 substrate, having degreased and carried out acid cleaning. Plating liquid contained a chromium chloride (0.35 mol/l), a nickel sulfate (0.10 mol/l), sodium molybdate (0.025 mol/l), and a boric acid (0.85 mol/l), pH was prepared to 3.5 with the sulfuric acid and the sodium-hydroxide water solution, and solution temperature could be 20 degrees C.

[0034] This plating liquid produced precipitation and was not able to use it for electrocrystallization.

[0035]

[Effect of the Invention] In case this invention makes a \*\* chromium alloy coat form by the galvanizing method as shown in the example, it has the effectiveness that formation with the sufficient repeatability of the coat of the alloy presentation made into the purpose is attained, by using the plating bath which contains one or more sorts of organic acids preferably.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Chromium (III) The plating approach of a \*\* chromium alloy that ion is characterized by 0.01 - 0.8 mol/l, nickel ion, and/or cobalt ion using the plating bath in which at least one sort of ion chosen from 0.005-0.4 mols [ 1. ] /and tungstic-acid ion, molybdic-acid ion, and rhenium acid ion contains the metal ion of 0.01 - 0.6 mol/l.

[Claim 2] The plating approach according to claim 1 that at least one sort of elements with which nickel and/or cobalt are chosen [ the presentation of the \*\* chromium alloy formed ] for chromium from 40 - 95 % of the weight and molybdenum, a tungsten, and a rhenium two to 50% of the weight are 3 - 50% of the weight of range.

[Claim 3] The plating approach according to claim 1 that a plating bath contains an organic acid and/or a boric acid further.

[Claim 4] The plating approach according to claim 3 that an organic acid is at least one sort chosen from hydroxycarboxylic acid, a carboxylic acid, and amino acid.

[Claim 5] The plating approach according to claim 4 that hydroxycarboxylic acid is at least one sort chosen from a lactic acid, 2-hydroxybutyric acid, a glycolic acid, mandelic acid, a malic acid, a tartaric acid, a gluconic acid, citric acids, or these fusibility salts.

[Claim 6] The plating approach according to claim 4 that a carboxylic acid is at least one sort chosen from a formic acid, an acetic acid, oxalic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, or these fusibility salts.

[Claim 7] The plating approach according to claim 4 that amino acid is at least one sort chosen from a glycine, an alanine, the valine, the leucine, the isoleucine, and the serine.

[Claim 8] The plating approach according to claim 4 that the concentration of the organic acid in plating liquid is 0.1-3Eq to total metal ion concentration.

[Claim 9] The plating approach according to claim 1 that pH of a plating bath is 1-9.

[Claim 10] The plating approach according to claim 1 that the temperature to which plating is carried out is 10-80 degrees C.

---

[Translation done.]